(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3963973号

(P3963973)

(45)発行日　平成19年8月22日(2007.8.22)　(24)登録日　平成19年6月1日(2007.6.1)

(51)Int.Cl.		F I		
C09B 45/26	(2006.01)	C09B	45/26	
C09B 45/34	(2006.01)	C09B	45/34	
C09B 67/22	(2006.01)	C09B	67/22	C
D06P 1/10	(2006.01)	C09B	67/22	D
		C09B	67/22	F

請求項の数 6　(全 40 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-326716
(22)出願日　平成7年12月15日(1995.12.15)
(65)公開番号　特開平8-217984
(43)公開日　平成8年8月27日(1996.8.27)
審査請求日　平成14年11月13日(2002.11.13)
(31)優先権主張番号　03853/94
(32)優先日　平成6年12月21日(1994.12.21)
(33)優先権主張国　スイス(CH)

(73)特許権者　396023948
チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド
Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｈｏｌｄｉｎｇ　Ｉｎｃ．
スイス国，４０５７　バーゼル，クリベツクシュトラーセ　１４１
(74)代理人　100078662
弁理士　津国　肇
(74)代理人　100072279
弁理士　渡邊　睦雄
(74)代理人　100075225
弁理士　篠田　文雄
(74)代理人　100108590
弁理士　佐伯　とも子

最終頁に続く

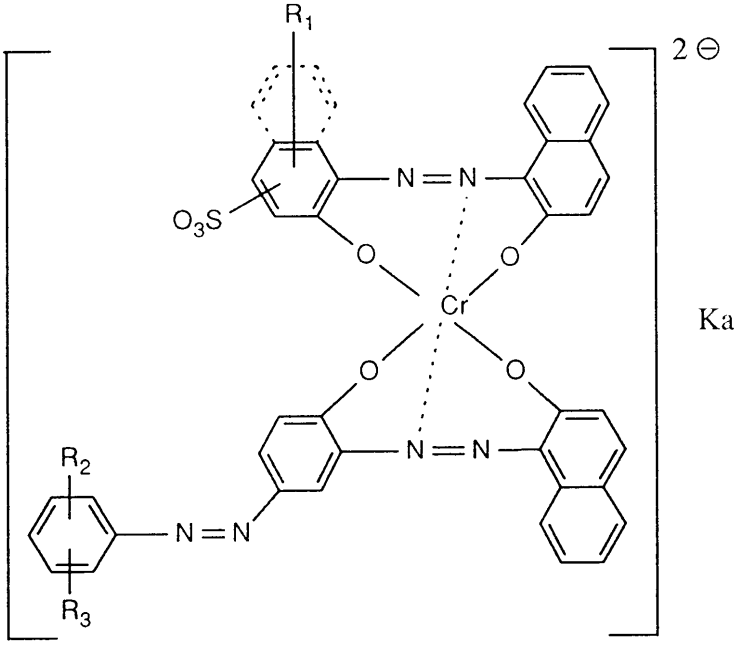
(54)【発明の名称】１：２クロム錯体染料からなる染料混合物及び１：２クロム錯体染料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

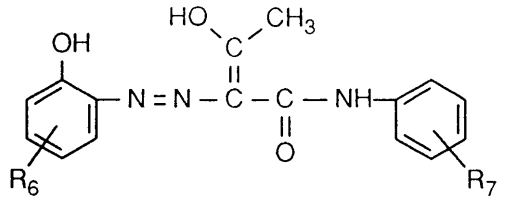
式（１）：

【化１】

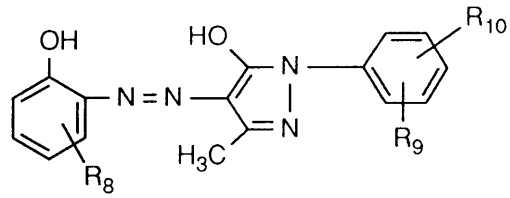


Ka (1)

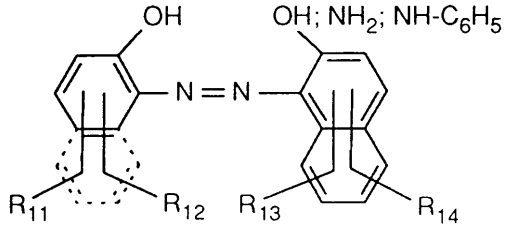
（式中、
R_1 は、水素又はニトロであり、
Ｋａは、カチオンであり、
R_2 は、水素、C_1 －C_4 アルキル又はC_1 －C_4 アルコキシであり、そして
R_3 は、アゾ基に対して４－位に結合したC_1 －C_4 アルコキシ基である）
で示される１：２クロム錯体染料の少なくとも一種と、
式（２）、（３）及び（４）：
【化２】



(2)



(3)



(4)

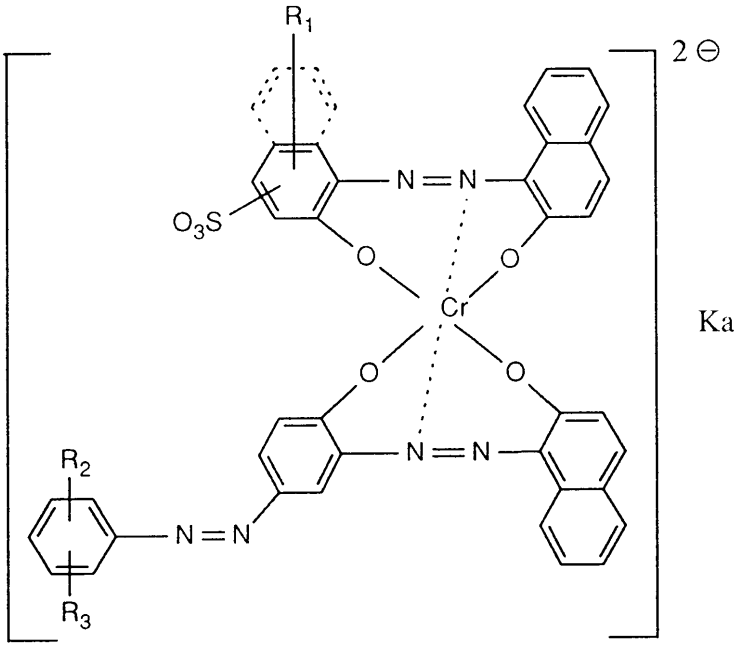
（式中、

R_6、R_7、R_8、R_9、R_{10}、R_{11}、R_{12}、R_{13}及びR_{14}は、互いに独立して、水素、C_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、C_2－C_4アルカノイルアミノ、ハロゲン、スルホ、ヒドロキシル、ニトロ若しくはスルファモイル又はN－C_1－C_4アルキルスルファモイル（これは、非置換であるか、又はそのアルキル部分が、ヒドロキシル若しくはC_1－C_4アルコキシにより、更に置換されている）である）
で示される化合物からなる群より選択される二種の同一若しくは二種の異なるアゾ化合物の１：２クロム又は１：２コバルト錯体染料の少なくとも一種、
とを一緒に含む染料混合物。

【請求項２】

式（１）：

【化４４】

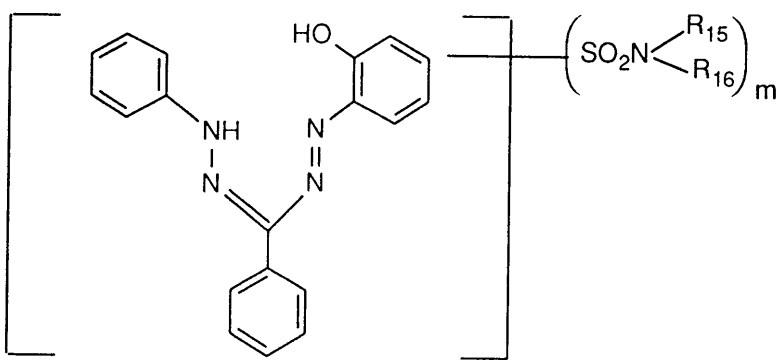


(1)

（式中、
R_1は、水素又はニトロであり、
Ｋａは、カチオンであり、
R_2は、水素、C_1－C_4アルキル又はC_1－C_4アルコキシであり、そして
R_3は、アゾ基に対して４－位に結合したC_1－C_4アルコキシ基である）
で示される１：２クロム錯体染料の少なくとも一種と、

式（５）：

【化３】

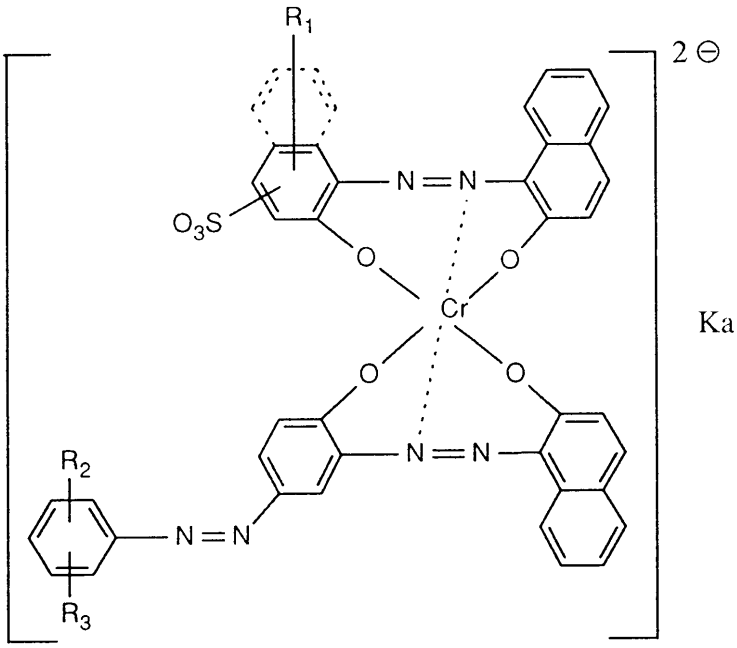


(5)

（式中、

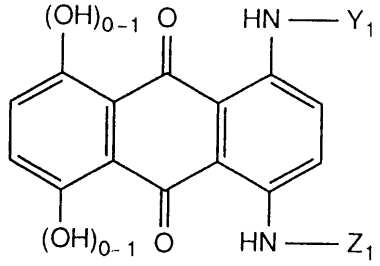
R_{15}及びR_{16}は、互いに独立して、水素或は非置換又はヒドロキシル若しくはC_1－C_4アルコキシにより置換されているC_1－C_4アルキルであり、
mは、数：１、２又は３であり、そして
式（５）の化合物のフェニル基は、更に置換基を含まないか、又はC_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、C_2－C_4アルカノイルアミノ、C_1－C_4アルキルスルホニル、C_1－C_4ヒドロキシアルキルスルホニル、ハロゲン、スルホ、ヒドロキシル、カルボキシル若しくはニトロにより、更に置換されている）
で示されるホルマザン化合物の１：２コバルト錯体染料の少なくとも一種、
とを一緒に含む混合染料。

【請求項３】
式（１）：
【化４５】



(1)

（式中、
R_1は、水素又はニトロであり、
Ｋａは、カチオンであり、
R_2は、水素、C_1－C_4アルキル又はC_1－C_4アルコキシであり、そして
R_3は、アゾ基に対して４－位に結合したC_1－C_4アルコキシ基である）
で示される１：２クロム錯体染料の少なくとも一種と、
式（６）：
【化４】



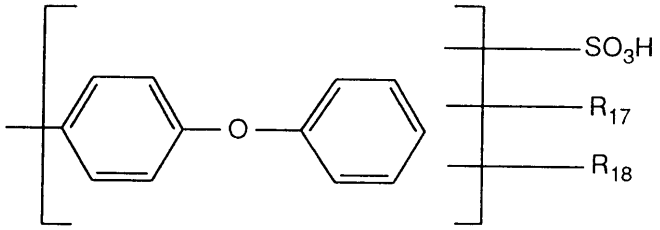
(6)

（式中、
Y_1は、C_1－C_4アルキル；フェニル（これは、非置換であるか、又はC_1－C_4ア

ルキル、C_1－C_4 アルコキシ、ハロゲン若しくはスルホにより置換されている）；フェニル－C_1－C_8 アルキル（ここで、フェニル基は、置換基を更に含まないか、又はC_1－C_4 アルキル、C_1－C_4 アルコキシ、ハロゲン、スルホ、ベンゾイルアミノメチル、クロロアセチルアミノメチル若しくはアクリロイルアミノメチルにより置換されている）；シクロヘキシル（これは、非置換であるか、又はC_1－C_4 アルキル若しくはスルホベンジルにより置換されている）；又はスルホにより置換されている１，２，３，４－テトラヒドロナフチルであり、そして

Z_1 は、Y_1 について、上記で定義したとおりであるか、又は下記式：

【化５】



（式中、

R_{17}は、水素、C_1－C_4 アルキル、C_1－C_4 アルコキシ又はハロゲンであり、そしてR_{18}は、クロロアセチルアミノメチル又はアクリロイルアミノメチルである）で示される基である）

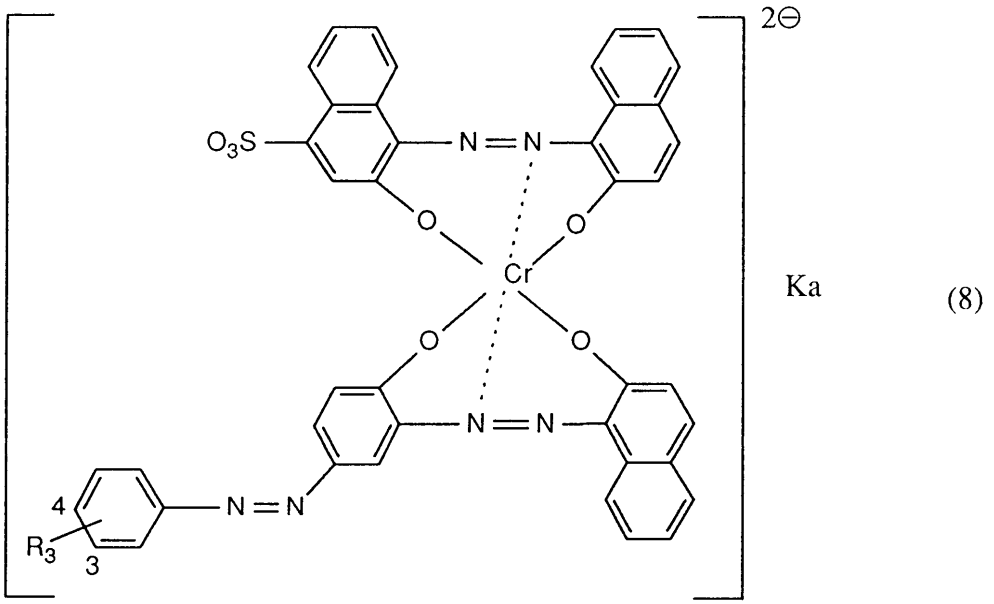
で示されるアントラキノン染料の少なくとも一種、

とを一緒に含む染料混合物。

【請求項４】

式（１）の１：２クロム錯体染料として、式（８）：

【化７】



（式中、

R_3 は、表示した４－位に結合されるC_1－C_4 アルコキシ基であり、そして

Ｋａは、カチオンである）

で示される染料を含む請求項１～３のいずれか１項記載の染料混合物。

【請求項５】

式（２）、（３）及び（４）の化合物からなる群より選択される二つの同一若しくは二

つの異なるアゾ化合物の１：２クロム又は１：２コバルト錯体染料の少なくとも一つを含む請求項１記載の染料混合物。

【請求項６】

請求項１～５のいずれか１項記載の染料混合物を用いて染色又は捺染されたヒドロキシル基若しくは窒素を含有する皮革又は繊維材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、１：２クロム錯体染料からなる新規染料混合物、並びに新規１：２クロム錯体染料、その製造方法、及び繊維材料若しくは皮革を染色又は捺染するためのその用途に関する。

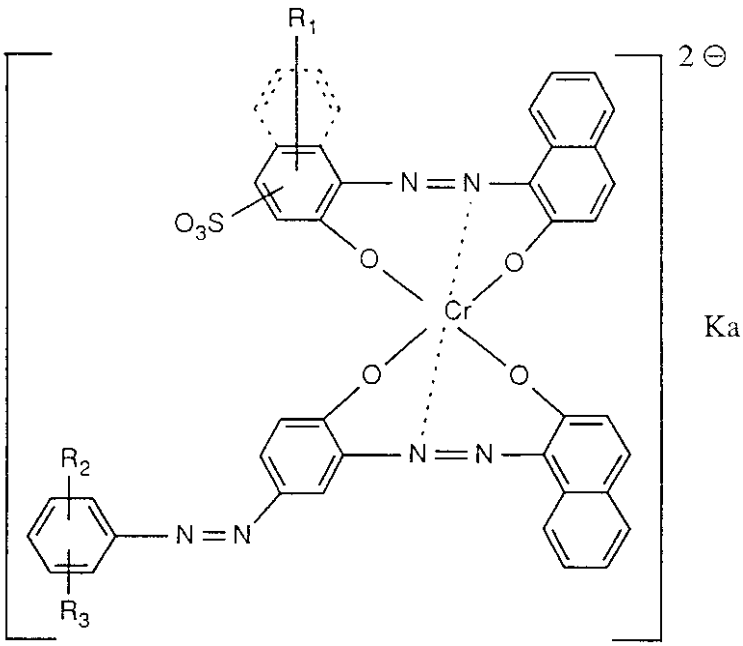
【０００２】

【課題を解決するための手段】

本発明は、式（１）：

【０００３】

【化１１】



【０００４】

（式中、R_1 は、水素又はニトロであり、

Ｋａは、カチオンであり、そして

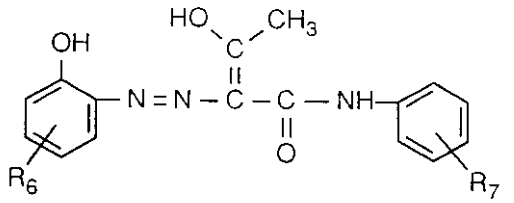
R_2 及びR_3 は、互いに独立して、水素、C_1 －C_4 アルキル、C_1 －C_4 アルコキシ、C_2 －C_4 ヒドロキシアルコキシ、スルホ、カルボキシル又は式：－SO_2 Ｎ（R_4 ）R_5 若しくは－ＣＯＮ（R_4 ）R_5 の基であり、

ここでR_4 及びR_5 は、互いに独立して、水素又はC_1 －C_4 アルキル若しくはフェニル（これらは、置換されているか、又は非置換である）である）で示される１：２クロム錯体染料の少なくとも一つと、

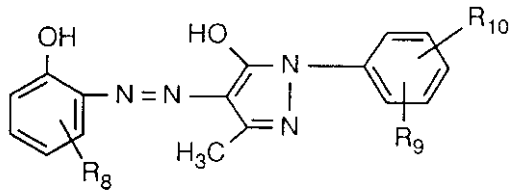
式（２）、（３）及び（４）：

【０００５】

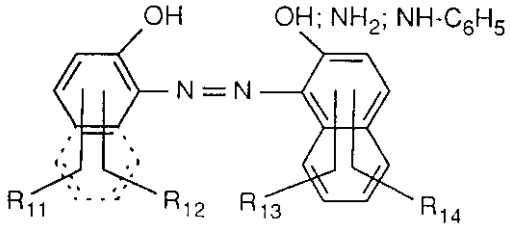
【化１２】



(2)

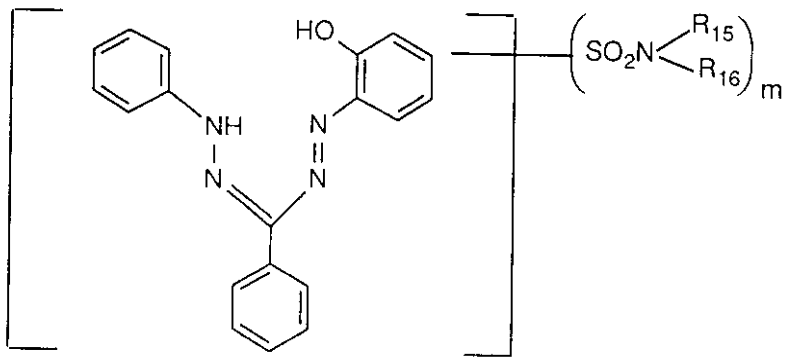


(3)



(4)

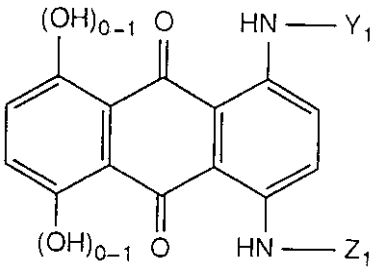
【０００６】
（式中、R_6、R_7、R_8、R_9、R_{10}、R_{11}、R_{12}、R_{13}及びR_{14}は、互いに独立して、水素、C_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、C_2－C_4アルカノイルアミノ、ハロ、スルホ、ヒドロキシル、ニトロ若しくはスルファモイル又はN－C_1－C_4アルキルスルファモイル（これは、非置換であるか、又はそのアルキル部分が、ヒドロキシル若しくはC_1－C_4アルコキシにより、更に置換されている）である）で示される化合物からなる群より選択される二つの同一若しくは二つの異なるアゾ化合物の１：２クロム又は１：２コバルト錯体染料の少なくとも一つ、又は
式（５）：
【０００７】
【化１３】



(5)

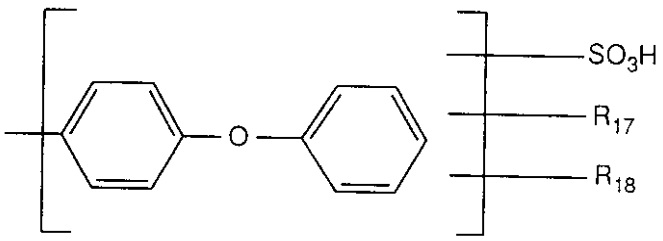
【０００８】
（式中、R_{15}及びR_{16}は、互いに独立して、水素又はC_1－C_4アルキル（これは、非置換であるか、又はヒドロキシル若しくはC_1－C_4アルコキシにより置換されている）であり、

mは、数：１、２又は３であり、そして
式（５）の化合物のフェニル基は、更に置換基を含まないか、又はC_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、C_2－C_4アルカノイルアミノ、C_1－C_4アルキルスルホニル、C_1－C_4ヒドロキシアルキルスルホニル、ハロ、スルホ、ヒドロキシル、カルボキシル若しくはニトロにより、更に置換されている）で示されるホルマザン化合物の１：２コバルト錯体染料の少なくとも一つ、又は
式（６）：
【０００９】
【化１４】



(6)

【００１０】
（式中、Y_1は、C_1－C_4アルキル、フェニル（これは、非置換であるか、又はC_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、ハロ若しくはスルホにより置換されている）、フェニル－C_1－C_8アルキル（ここで、フェニル基は、置換基を更に含まないか、又はC_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、ハロ、スルホ、ベンゾイルアミノメチル、クロロアセチルアミノメチル若しくはアクリロイルアミノメチルにより置換されている）、シクロヘキシル（これは、非置換であるか、又はC_1－C_4アルキル若しくはスルホベンジルにより置換されている）又は１，２，３，４－テトラヒドロナフチル（これは、スルホにより置換されている）であり、そして
Z_1は、Y_1について、上記で定義したとおりであるか、又は下記式：
【００１１】
【化１５】



【００１２】
（式中、R_{17}は、水素、C_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ又はハロであり、そしてR_{18}は、クロロアセチルアミノメチル又はアクリロイルアミノメチルである）で示される基である）で示されるアントラキノン染料の少なくとも一つからなる染料混合物に関する。
【００１３】
C_1－C_4アルキルであるR_2、R_3、R_4及びR_5は、互いに独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec－ブチル又はtert－ブチルであり、特に、メチルである。C_1－C_4アルキル基であるR_4及びR_5は、更に、例えば、

ヒドロキシ又はC_1－C_4アルコキシにより置換されることができる。

【００１４】

C_1－C_4アルコキシであるR_2及びR_3は、互いに独立して、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec－ブトキシ、イソブトキシ又はtert－ブトキシであり、特に、メトキシ又はエトキシ、好ましくは、メトキシである。

【００１５】

C_2－C_4ヒドロキシアルコキシであるR_2及びR_3は、例えば、β－ヒドロキシエトキシ基である。

【００１６】

フェニル基であるR_4及びR_5は、非置換であるか、又は置換されることができる。このような置換基の例は、C_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、C_2－C_4アルカノイルアミノ、ハロ、スルホ、ヒドロキシル、カルボキシ又はニトロであり、特に、C_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ、C_2－C_4アルカノイルアミノ又はハロである。

【００１７】

R_1は、好ましくは、水素である。

【００１８】

R_4及びR_5は、好ましくは、水素又はC_1－C_4アルキルであり、特に、水素である。

【００１９】

R_2及びR_3は、好ましくは、互いに独立して、水素、C_1－C_4アルキル、C_1－C_4アルコキシ又はスルホである。好ましくは、R_2は、水素、C_1－C_4アルキル又はC_1－C_4アルコキシであり、そしてR_3は、C_1－C_4アルコキシ又はスルホである。特に好ましくは、R_2は、水素であり、そしてR_3は、C_1－C_4アルコキシである。

【００２０】

興味深い実施態様においては、R_2は、水素又はC_1－C_4アルキルであり、特に、水素又はメチルである。

【００２１】

別の興味深い実施態様においては、R_3は、カルボキシル、カルバモイル又はC_2－C_4ヒドロキシアルコキシであり、特に、カルバモイル又はC_2－C_4ヒドロキシアルコキシであり、そして好ましくは、C_2－C_4ヒドロキシアルコキシである。C_2－C_4ヒドロキシアルコキシ基であるR_3としては、β－ヒドロキシエトキシ基が、特に興味深い。

【００２２】

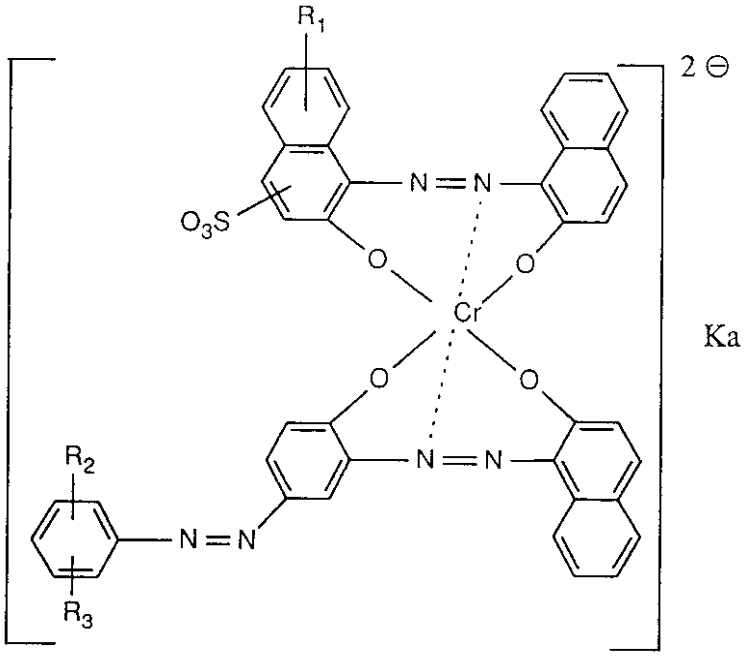
基：R_3は、好ましくは、アゾ基に対して、４－位に結合している。

【００２３】

特に興味深い式（１）の１：２クロム錯体染料は、式（７）：

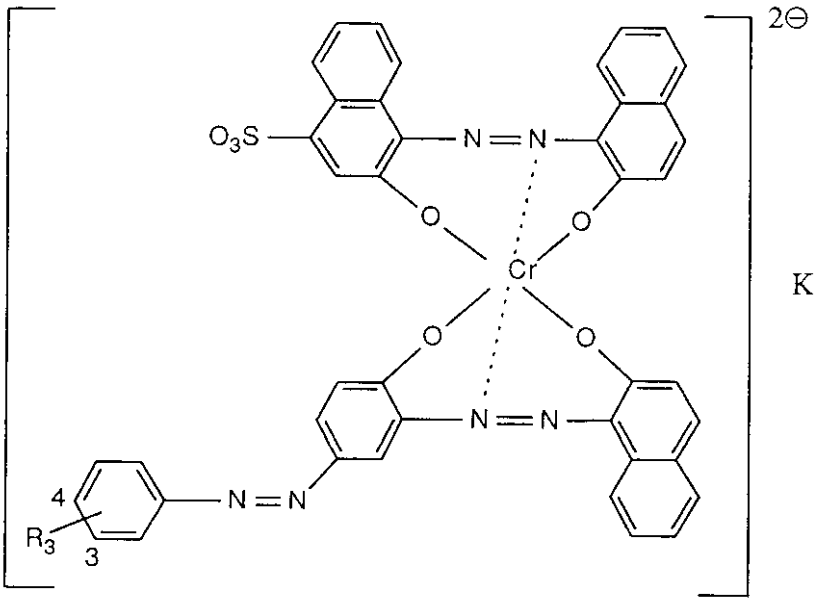
【００２４】

【化１６】



(7)

【００２５】
（式中、R_1 、R_2 、R_3 及びＫａは、上記で定義し、好ましいとしたとおりである）で示されるそれらである。
【００２６】
好ましい式（１）の１：２クロム錯体染料、特に、式（７）のそれらは、R_2 が、水素、C_1 －C_4 アルキル又はC_1 －C_4 アルコキシであり、
R_3 が、カルボキシル、スルファモイル、カルバモイル又はC_2 －C_4 ヒドロキシアルコキシであり、そして
R_1 が、上記で定義し、好ましいとしたとおりであるそれらである。
【００２７】
特に、R_2 は、水素又はC_1 －C_4 アルキルであり、そしてR_3 は、C_2 －C_4 ヒドロキシアルコキシである。R_1 に関しては、水素が、特に興味深い。
【００２８】
特に好ましい式（１）の１：２クロム錯体染料、特に、式（７）のそれらは、R_2 が、水素、C_1 －C_4 アルキル又はC_1 －C_4 アルコキシであり、
R_3 が、３－又は４－位に結合したC_1 －C_4 アルコキシ基であり、そして
R_1 が、上記で定義し、好ましいとしたとおりであるそれらである。
【００２９】
特に、R_2 は、水素である。R_1 に関しては、水素が、特に興味深い。基：R_3 は、好ましくは、アゾ基に対して、４－位に結合している。
【００３０】
特に重要である１：２クロム錯体染料は、式（８）：
【００３１】
【化１７】



(8)

【００３２】
（式中、R_3 は、指定した３－又は４－位に結合したC_1 －C_4 アルコキシ基であり、そしてＫａは、カチオンである）で示されるそれらである。
【００３３】
基：R_3 は、特に、メトキシ又はエトキシであり、好ましくは、メトキシである。好ましくは、基：R_3 は、指定した４－位に結合している。
【００３４】
カチオンであるＫａは、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルカノールアンモニウム又はアルキルアンモニウムカチオンである。Ｋａは、一般的には、負に荷電した１：２クロム錯体染料に対する対イオンを意味すると理解され、Ｋａは、例えば、一価のカチオンの場合におけるように、一つ以上のカチオンであることもできる。好ましいアルカノールアンモニウム又はアルキルアンモニウム塩は、それぞれ１～４個の炭素原子を有する１～４個のアルキル又はアルカノール基を含むそれらである。対応するカチオンの例としては、ナトリウム、リチウム若しくはアンモニウムカチオン、又はモノ－、ジ－若しくはトリエタノールアンモニウムカチオンが、挙げられる。ナトリウム、リチウム又はアンモニウムカチオンが、特に興味深い。
【００３５】
C_1 －C_4 アルキルであるR_6 ～R_{17}、Y_1 及びZ_1 、並びに式（５）のホルマザン化合物の対応する置換基は、互いに独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec －ブチル又はtert－ブチルであり、特に、メチルである。C_1 －C_4 アルキル基であるR_{15}及びR_{16}は、ヒドロキシル又はC_1 －C_4 アルコキシ、例えば、メトキシ又はエトキシにより、更に置換されることもできる。
【００３６】
C_1 －C_4 アルコキシであるR_6 ～R_{14}、R_{17}及び式（５）のホルマザン化合物の対応する置換基は、互いに独立して、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec －ブトキシ、イソブトキシ又はtert－ブトキシであり、特に、メトキシである。
【００３７】
C_2 －C_4 アルカノイルアミノであるR_6 ～R_{14}、並びに式（５）のホルマザン化合物の対応する置換基は、互いに独立して、例えば、アセチルアミノ又はプロピオニルアミノで

あり、特に、アセチルアミノである。

【００３８】

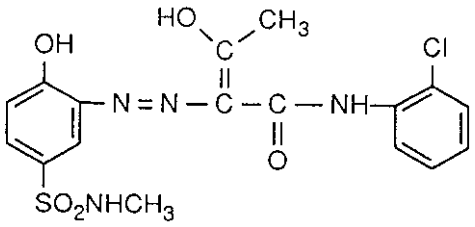
ハロであるR_6～R_{14}、R_{17}及び式（５）のホルマザン化合物の対応する置換基は、互いに独立して、例えば、フルオロ、クロロ又はブロモであり、特に、クロロである。

【００３９】

式（２）、（３）及び（４）の化合物からなる群より選択される二つの同一若しくは二つの異なるアゾ化合物の１：２クロム又は１：２コバルト錯体染料は、特に、下記表に示すとおりである。

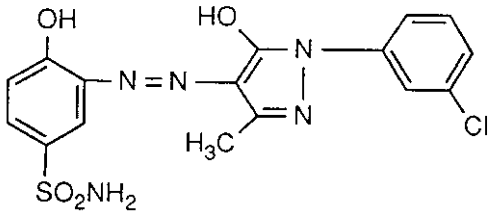
【００４０】

【表１】



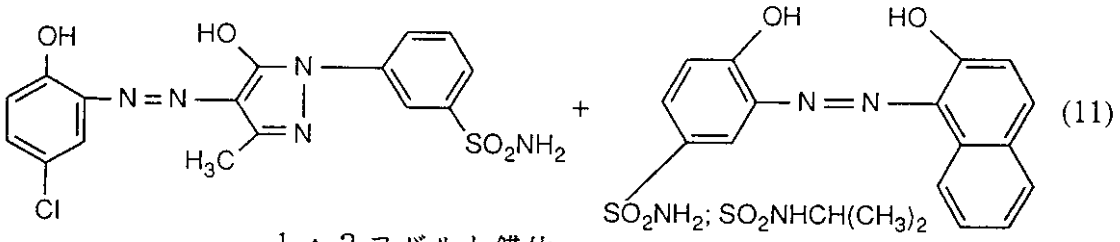
(9)

１：２コバルト錯体



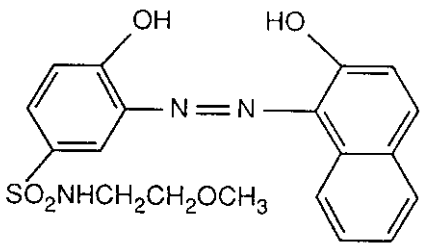
(10)

１：２コバルト錯体



(11)

１：２コバルト錯体

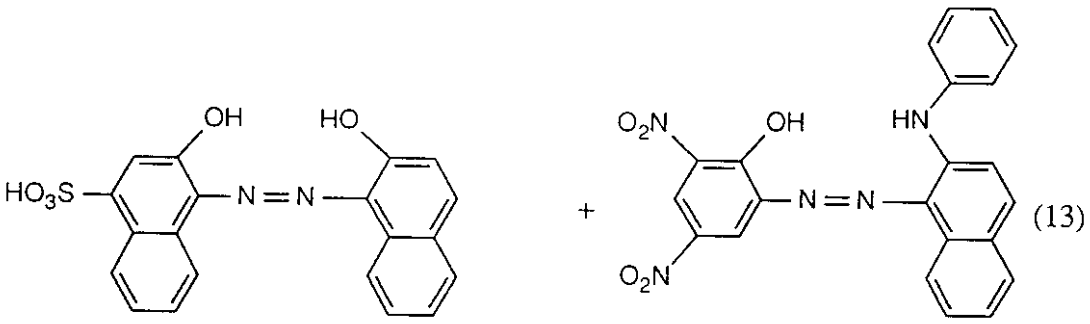


(12)

１：２コバルト錯体

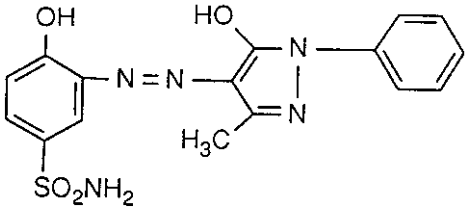
【００４１】

【表２】



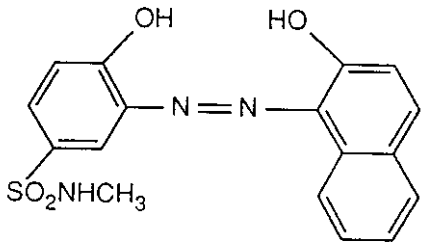
(13)

１：２クロム錯体



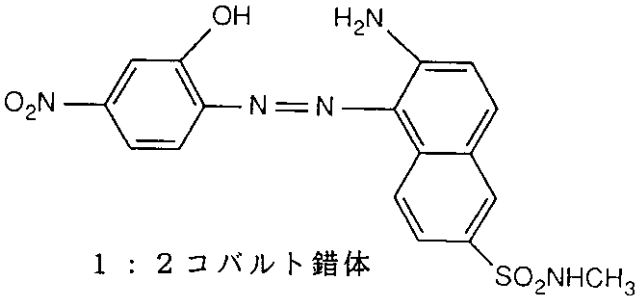
(14)

１：２コバルト錯体



(15)

１：２コバルト錯体



(16)

１：２コバルト錯体

【００４２】

式（９）、（１０）、（１１）、（１２）及び（１６）の１：２コバルト錯体染料、並びに式（１３）の１：２クロム錯体染料が、特に興味深い。

【００４３】

R_{15}及びR_{16}は、特に好ましくは、水素又はC_1－C_4アルキル（これは、非置換であるか、又はヒドロキシルにより置換されている）である。特に、基：R_{15}及びR_{16}の一方は、水素である。R_{15}及びR_{16}は、特に好ましくは、互いに独立して、水素又はC_1－C_4アルキルであり、特に、水素又はメチルである。

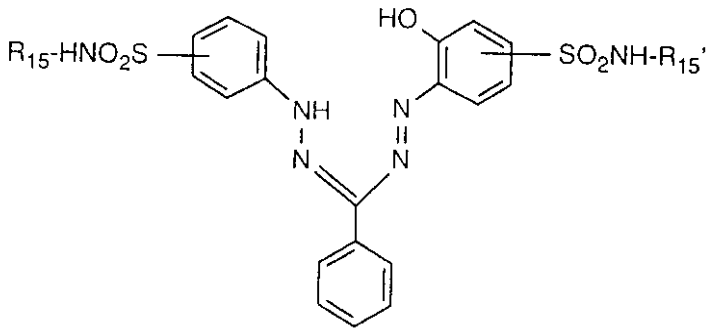
【００４４】

mとしては、数：１又は２、特に、数：２が、好ましい。

【００４５】

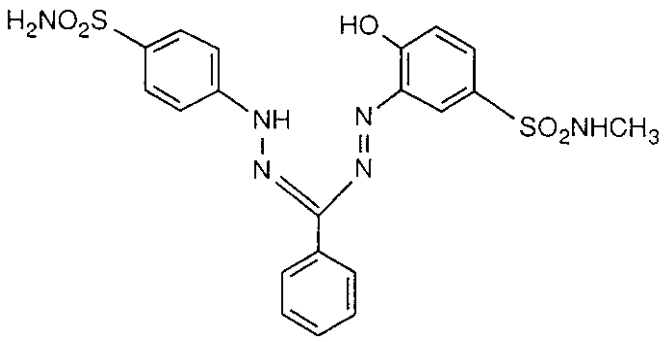
特に好ましい式（５）のホルマザン化合物は、式（１７）：

【００４６】
【化１８】



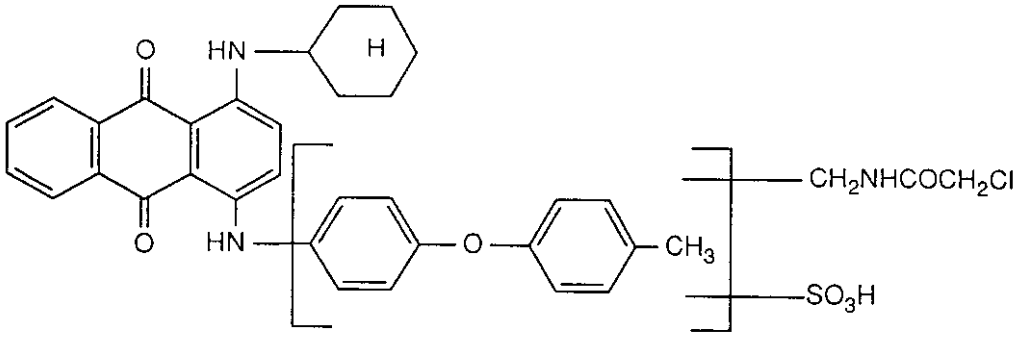
(17)

【００４７】
（式中、R_{15}及び$R_{15'}$は、互いに独立して、水素又はC_1－C_4アルキルであり、そしてフェニル基は、置換基を、更に含まないか、又は上記の式（５）で定義したように、更に置換されることができる）で示されるそれらである。
【００４８】
好ましくは、式（１７）の化合物のフェニル基は、置換基を、更に含まない。
【００４９】
式（５）のホルマザン化合物は、特に好ましくは、式（１８）：
【００５０】
【化１９】

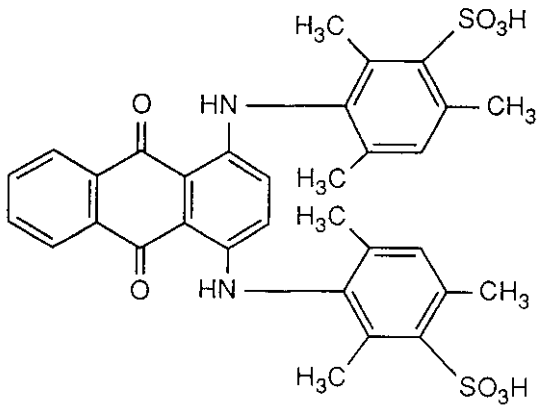


(18)

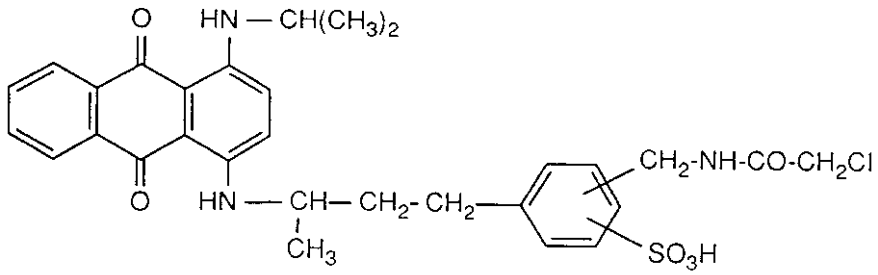
【００５１】
（式中、フェニル基は、置換基を更に含まないか、又は上記の式（５）の化合物で定義したように、更に置換されることができる）で示される化合物である。
【００５２】
好ましくは、式（１８）の化合物のフェニル基は、置換基を更に含まない。
【００５３】
特に好ましい式（６）のアントラキノン染料は、式（１９）～（３３）：
【００５４】
【化２０】



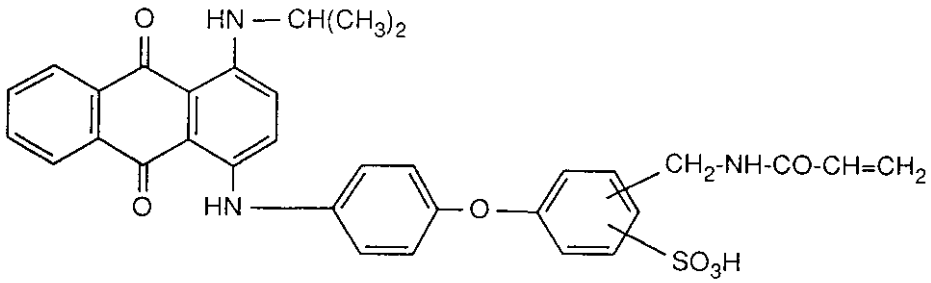
(19)



(20)

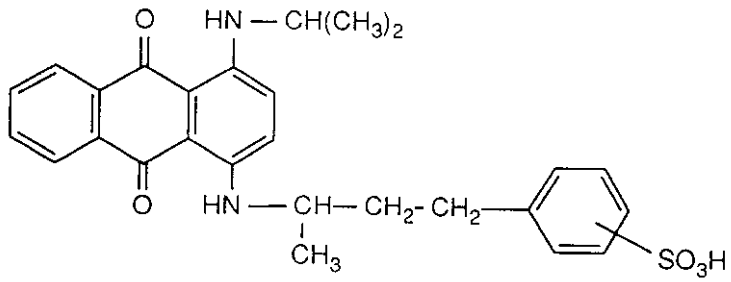


(21)

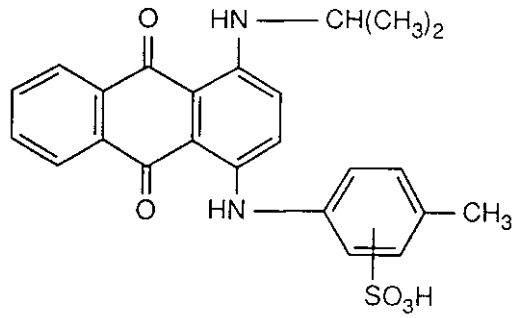


(22)

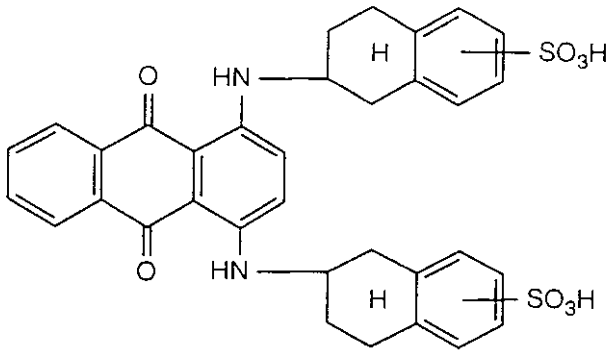
【００５５】
【化２１】



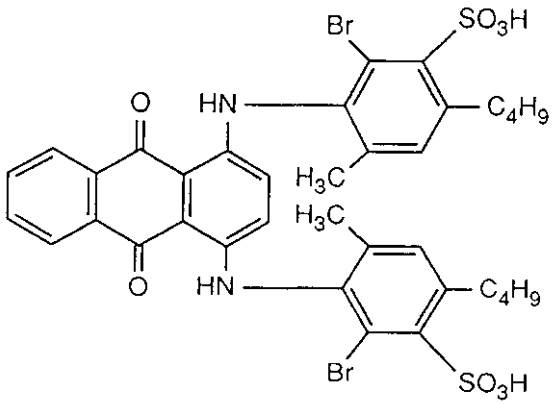
(23)



(24)

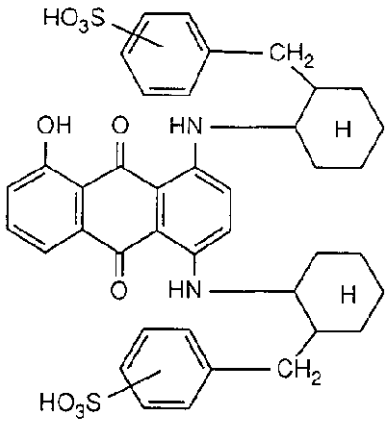


(25)

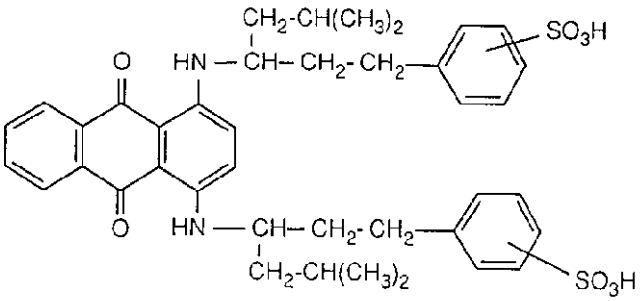


(26)

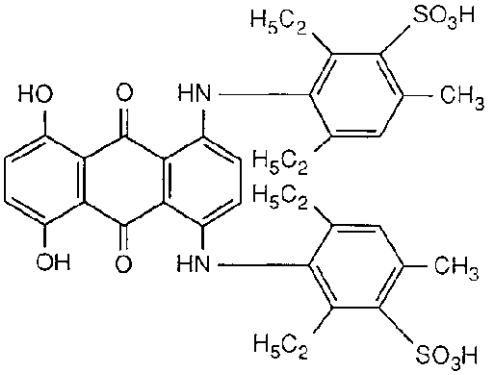
【００５６】
【化２２】



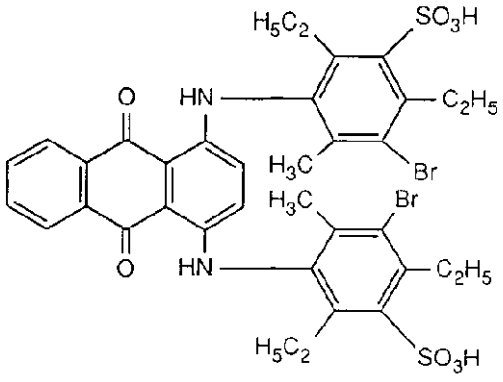
(27)



(28)

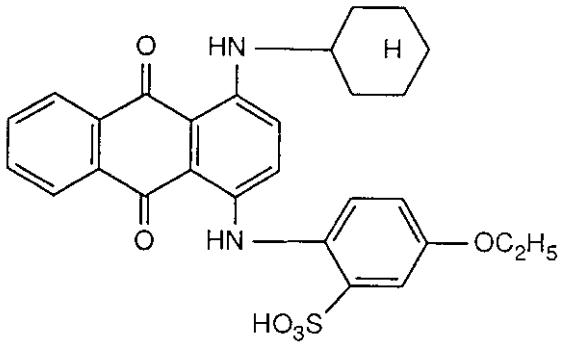


(29)

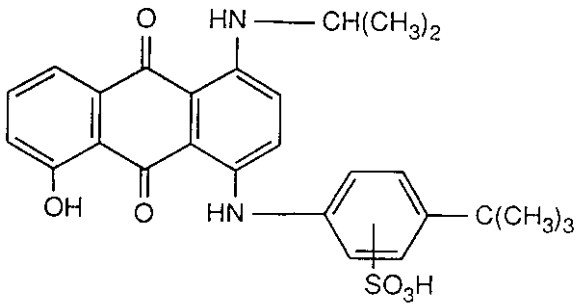


(30)

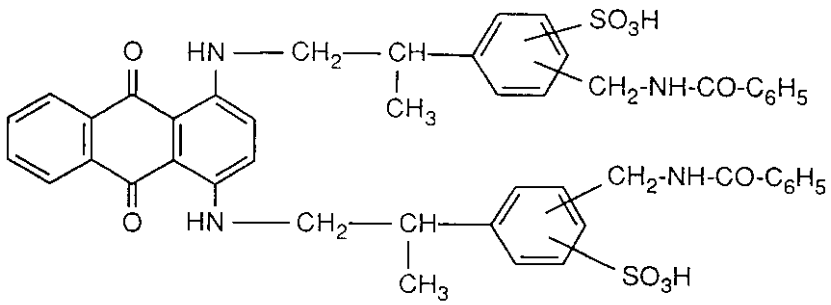
【００５７】
【化２３】



(31)



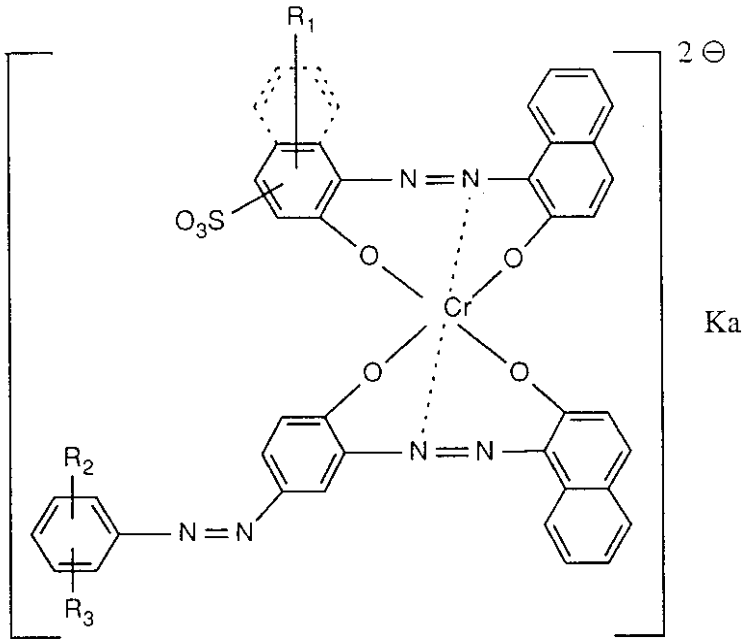
(32)



(33)

【００５８】
で示されるアントラキノン染料である。
【００５９】
式（３１）のアントラキノン染料が、特に好ましい。
【００６０】
本発明による染料混合物に含まれる式（１）の１：２クロム錯体染料は、上記において定義し、好ましいとしたとおりである。
【００６１】
式（１）の１：２クロム錯体染料、並びに式（９）～（１６）及び（１８）～（３３）の染料の少なくとも一つからなる染料混合物が、特に好ましい。式（１）の１：２クロム錯体染料と、式（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１３）及び（１６）の染料の少なくとも一つからなる染料混合物が、特に好ましい。式（１）の１：２クロム錯体染料と、式（３１）の染料からなる染料混合物が、更に特に好ましい。
【００６２】
本発明による染料混合物は、好ましくは、式（１）の１：２クロム錯体染料の少なくとも一つと、式（２）、（３）及び（４）の化合物からなる群より選択される二つの同一若しくは二つの異なるアゾ化合物の１：２クロム又は１：２コバルト錯体染料の少なくとも一つ、特に、式（９）、（１０）、（１１）、（１２）、（１３）及び（１６）の染料の少なくとも一つからなる。これらの染料混合物は、別の成分として、更に、式（５）のホルマザン染料及び／又は式（６）のアントラキノン染料からなることができる。ここに記載

する成分は、上記で定義し、好ましいとしたとおりである。
【００６３】
式（１）の１：２クロム錯体染料は、更に、天然若しくは合成ポリアミド繊維材料の三色染色又は捺染のための方法に適当である。式（１）の１：２クロム錯体染料に加えて、式（５）のホルマザン化合物の１：２コバルト錯体染料を、本方法において使用することができる。好ましく使用される黄色又は橙色染色成分は、式（９）又は（１０）の染料であり、式（１１）又は（１２）の染料を、好ましくは、赤色染色成分として使用する。式（１）の１：２クロム錯体染料及び式（５）のホルマザン化合物は、上記で定義し、好ましいとしたとおりである。
【００６４】
本発明による染料混合物は、例えば、それぞれの染料を混合することによって、調製することができる。この混合の工程は、例えば、適当なミル、例えば、ビーズ及びピンディスクミル、並びに混練器又はミキサー中で行う。
【００６５】
染料混合物は、更に、例えば、水性染料混合物を噴霧乾燥することによって、調製することができる。
【００６６】
染料混合物は、好ましくは、混合物の染料の全重量に基づき、１：２クロム錯体染料５～９５重量％、特に、１０～９０重量％、好ましくは２０～８０重量％からなる。
【００６７】
これらが、スルホ基を含む場合、それぞれの染料は、本発明による染料混合物中、その遊離のスルホン酸の形、又は好ましくは、その塩のいずれかとして、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩若しくはアンモニウム塩、又は有機アミンの塩として存在する。例としては、ナトリウム塩、リチウム塩若しくはアンモニウム塩、又はトリエタノールアミンの塩が挙げられる。負の電荷を有する金属錯体染料の対イオンは、例えば、上記の塩のカチオンである。
【００６８】
染料混合物は、一般に、更に添加物、例えば、塩化ナトリウム又はデキストリンを含む。
【００６９】
本発明は、更に、式（１ａ）：
【００７０】
【化２４】



Ka (1a)

【００７１】
（式中、R_1 は、水素又はニトロであり、
Ｋａは、カチオンであり、
R_2 は、水素、C_1 －C_4 アルキル又はC_1 －C_4 アルコキシであり、そして
R_3 は、C_1 －C_4 アルコキシ、C_2 －C_4 ヒドロキシアルコキシ、スルホ、カルボキシル、スルファモイル又はカルバモイルであるが、
ただし、R_2 が、水素である場合、R_3 は、スルホ又は２－位に結合したC_1 －C_4 アルコキシ基若しくは４－位に結合したメトキシ基ではない）で示される新規１：２クロム錯体染料に関する。
【００７２】
R_1 は、好ましくは、水素である。
【００７３】
好ましい式（１ａ）の１：２クロム錯体染料は、
R_2 が、水素、C_1 －C_4 アルキル又はC_1 －C_4 アルコキシであり、そして
R_3 が、カルボキシル、スルファモイル、カルバモイル又はC_2 －C_4 ヒドロキシアルコキシであるそれらである。ここで、R_2 は、好ましくは、水素又はC_1 －C_4 アルキルであり、特に、水素又はメチルである。ここで、R_3 は、好ましくは、カルボキシル、カルバモイル又はC_2 －C_4 ヒドロキシアルコキシであり、特に、カルバモイル又はC_2 －C_4 ヒドロキシアルコキシであり、好ましくは、C_2 －C_4 ヒドロキシアルコキシである。ここで、R_3 は、特に好ましくは、β－ヒドロキシエトキシ基である。
【００７４】
更に好ましい式（１ａ）の１：２クロム錯体染料は、R_3 が、３－位に結合したC_1 －C_4 アルコキシ基であり、そしてR_2 が、水素、C_1 －C_4 アルキル又はC_1 －C_4 アルコキシであるそれらである。
【００７５】
ここで、基：R_3 は、好ましくは、メトキシ又はエトキシであり、特に、メトキシである。ここで、基：R_2 は、好ましくは、水素又はC_1 －C_4 アルコキシであり、特に、水素又はメトキシであり、好ましくは水素である。
【００７６】
更に興味深い式（１ａ）の１：２クロム錯体染料は、R_3 が、C_2 －C_4 アルコキシ基であり、特に、４－位に結合したエトキシ基であり、そしてR_2 が、水素であるそれらであ

る。

【００７７】

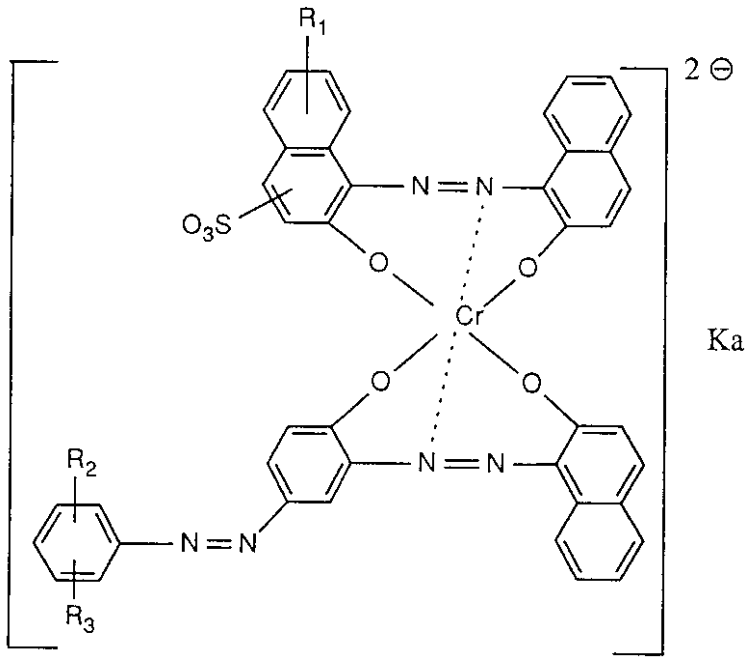
特に好ましい式（１ａ）の１：２クロム錯体染料は、R_2 が、C_1 －C_4 アルキル、又は特に、C_1 －C_4 アルコキシであり、そしてR_3 が、スルホであるそれらである。

【００７８】

特に興味深い１：２クロム錯体染料は、式（７ａ）：

【００７９】

【化２５】



(7a)

【００８０】

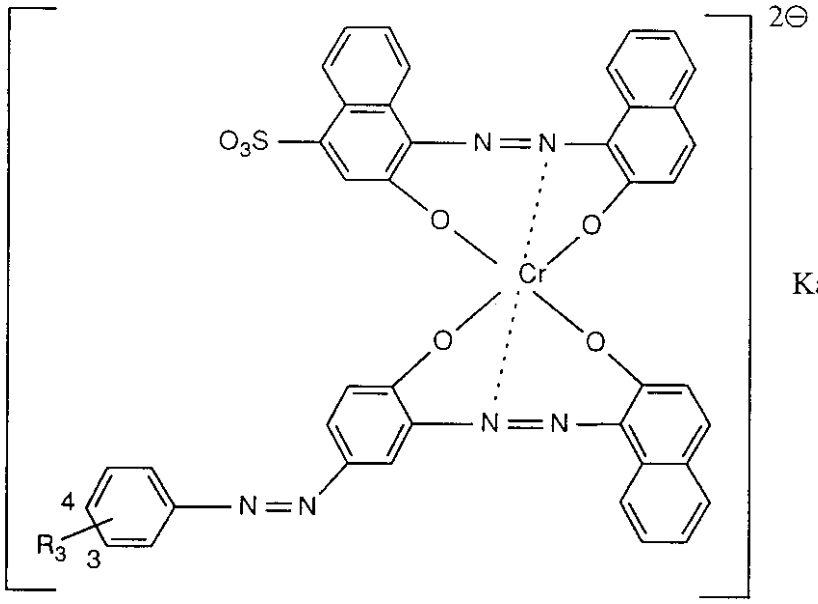
（式中、R_1 、R_2 、R_3 及びＫａは、上記で定義し、好ましいとしたとおりである）で示されるそれらである。

【００８１】

特に重要である１：２クロム錯体染料は、式（８ａ）：

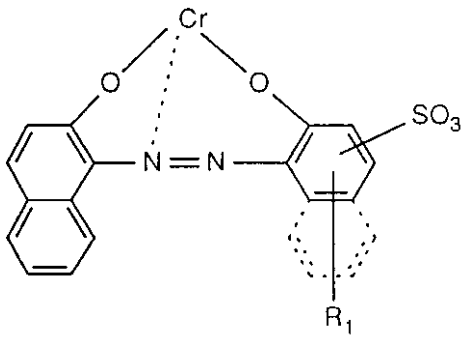
【００８２】

【化２６】



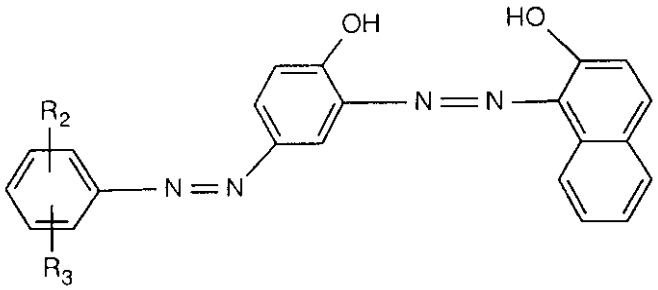
(8a)

【００８３】
（式中、R_3 は、指定した３－位に結合したC_1 －C_4 アルコキシ基又はC_2 －C_4 アルコキシ基であり、特に、指定した４－位に結合したエトキシ基であり、そしてＫａは、カチオンである）で示されるそれらである。
【００８４】
３－位に結合した基：R_3 は、特に、メトキシ又はエトキシであり、好ましくは、メトキシである。
【００８５】
カチオン：Ｋａは、例えば、上述したそれらである。
【００８６】
本発明は、更に、式（１ａ）の１：２クロム錯体染料を製造する方法であって、式（３４）：
【００８７】
【化２７】



(34)

【００８８】
で示される１：１クロム錯体化合物を、式（３５）：
【００８９】
【化２８】



(35)

【００９０】
（式中、R_1、R_2及びR_3は、式（１ａ）で定義したとおりである）で示されるアゾ化合物と反応させることからなる方法に関する。
【００９１】
式（３４）の１：１クロム錯体化合物の、式（３５）のアゾ化合物との反応は、例えば、水性媒質中、例えば、４０～１３０℃、特に、７０～１００℃の温度で、例えば、pH８～１４、特に、pH１０～１３で行う。この反応は、好都合には、鉱酸又はアルカリ性試薬を中和する試薬の存在下、例えば、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属酢酸塩又はアルカリ金属水酸化物の存在下で、行うが、アルカリ金属としては、ナトリウムが、好ましい。
【００９２】
式（３４）及び（３５）の化合物は、公知であるか、又は公知の方法と同様の方法で、得ることができる。
【００９３】
したがって、式（３４）の１：１クロム錯体化合物は、通常のクロム化法により得ることができ、ここでは、例えば、水性媒質中、適切であれば、加圧下、例えば、９０～１３０℃の温度で、クロム塩を用いて、本反応を行うことができる。クロム塩は、例えば、酢酸クロム（III）、硝酸クロム（III）、塩化クロム（III）、サリチル酸クロム（III）、又は特に、硫酸クロム（III）である。
【００９４】
式（３５）の化合物は、通常のジアゾ化反応及びカップリング反応により得ることができる。ジアゾ化は、一般的に、亜硝酸の作用により、水－鉱酸溶液中、低温、例えば０～２０℃の温度で行い、カップリングは、好都合には、アルカリ性のｐＨ、例えば、pH８～１２で行う。
【００９５】
式（１）の１：２クロム錯体染料は、式（１ａ）の１：２クロム錯体染料の製造について記載した方法と同様の方法で、得ることができる。
【００９６】
式（２）、（３）及び（４）の化合物からなる群より選択される二つの同一若しくは二つの異なるアゾ化合物の１：２クロム又は１：２コバルト錯体染料、式（５）のホルマザン化合物、及び式（６）のアントラキノン染料は、公知であるか、又は公知化合物と同様の方法で得ることができる。
【００９７】
式（５）のホルマザン化合物の１：２コバルト錯体染料は、それ自体公知の方法、例えば、式（５）の、金属を含まない化合物を、コバルト塩によりメタル化することによって、調製することができる。
【００９８】
このメタル化は、アルカリ性ｐＨを有する、例えば、pH７．５～１２、好ましくはpH８～１２の、例えば、水性媒質中、４０～１００℃、特に、４０～６０℃の温度で、行う。適当なコバルト塩は、例えば、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、又は特に、硫酸塩である。
【００９９】

式（２）、（３）及び（４）の化合物からなる群より選択される二つの同一若しくは二つの異なるアゾ化合物の１：２クロム又は１：２コバルト錯体染料は、例えば、GB-A-716,753、GB-A-719,274、GB-A-745,641及びGB-A-851,861に記載の方法と同様の方法により、得ることができる。

【０１００】

式（６）のアントラキノン染料は、例えば、GB-A-903,590、GB-A-945,806、GB-A-2,009,214及びUS-A-3,491,125に記載の方法と同様の方法で、得ることができる。

【０１０１】

本発明は、更に、ヒドロキシル基若しくは窒素を含有する皮革又は繊維材料を、本発明による式（１）の１：２クロム錯体染料及び本発明による染料混合物により、染色又は捺染する方法に関する。

【０１０２】

繊維材料は、好ましくは、天然ポリアミド繊維材料、例えば、絹、若しくは特に、羊毛、又は合成ポリアミド繊維材料、例えば、ポリアミド６若しくはポリアミド６，６、又は羊毛－若しくはポリアミド含有配合織物である。合成ポリアミド繊維材料が、特に興味深い。

【０１０３】

上述の繊維材料は、最も多様な加工形態、例えば、繊維、糸、織布又は編物布地の形、及び特に、カーペットの形であることができる。

【０１０４】

染色又は捺染は、通常の染色又は捺染装置により行うことができる。染液又は捺染糊は、更に、添加物、例えば、湿潤剤、消泡剤、均染剤、又は繊維材料の特性に影響を及ぼす薬剤、例えば、柔軟剤、難燃加工を行うための添加剤、若しくは防汚、防水及び防油剤、並びに水柔軟剤及び天然若しくは合成増粘剤、例えば、アルギン酸塩及びセルロースエーテルを含むことができる。

【０１０５】

本発明による式（１ａ）の１：２クロム錯体染料及び本発明による染料混合物は、全般的な良好な特性、特に、摩擦、湿潤加工、湿潤摩擦、光及び熱光に対して良好な堅牢性を有する均一な染色物を与える。本発明による式（１ａ）の１：２クロム錯体染料及び本発明による染料混合物は、更に、毒性の面における好都合な特性及び良好な親和特性により、傑出している。

【０１０６】

【実施例】

以下に述べる実施例においては、部は、重量部である。温度は、摂氏で表示する。重量部は、容積部に対して、cm^3 に対するｇと同じ関係を有する。

【０１０７】

調製例１

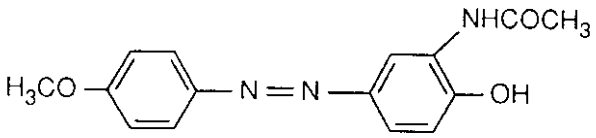
ａ）ｐ－アニシジン１２．３２部を、水２００部及び塩酸（３２％）３０部の混合物中で、４０～５０℃の温度で攪拌した。次に、反応混合物を０～５℃の温度まで冷却し、４Ｎ亜硝酸ナトリウム水溶液２５．９部を加えて、約３０分間、ジアゾ化を行った。

【０１０８】

２－アセトアミドフェノール１５．８８部を、氷水１００部及び水酸化ナトリウム水溶液（３０％）１２部の混合物に溶解して、カップリング成分の溶液を調製した。次に、溶液を－５～０℃の温度に冷却した。塩化ナトリウム２４部の添加後、上述したように得られたジアゾ成分の溶液を、０℃の温度で、約９０分間かけて、得られたカップリング成分の溶液と反応させ、ｐＨを水酸化ナトリウム水溶液を添加して、１０に保持した。その後、混合物を、氷浴中、一夜攪拌し、沈殿した生成物をろ別し、塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。式（１０１）：

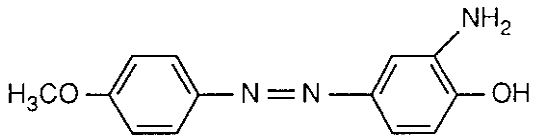
【０１０９】

【化２９】



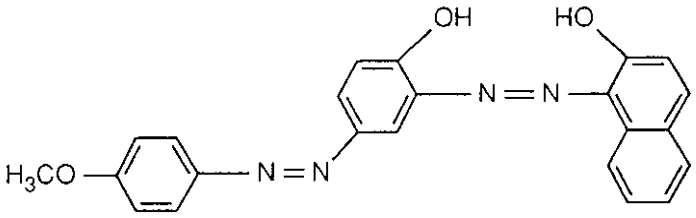
(101)

【０１１０】
で示される化合物からなるペーストを得た。
【０１１１】
ｂ）上述したようにａ）で得、式（１０１）の化合物からなるペースト８４．６部を、２Ｎ水酸化ナトリウム水溶液２５０部中で攪拌し、還流下に、４時間、加水分解した。次に、得られた溶液を１５～２０℃の温度に冷却し、塩酸（１６％）により、pH７として、一夜放置した。沈殿した生成物をろ別し、塩化ナトリウム水溶液により洗浄した。式（１０２）：
【０１１２】
【化３０】



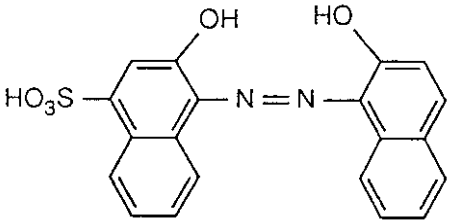
(102)

【０１１３】
で示される化合物からなるペーストを得た。
【０１１４】
ｃ）上述したようにｂ）で得、式（１０２）の化合物からなるペースト１０２．３部を、水１５０部及び水酸化ナトリウム水溶液（１５％）１８．３部の混合物に、室温で、pH約１２で、溶解した。次に、４Ｎ亜硝酸ナトリウム水溶液２５部を、攪拌しながら加えた。このようにして得た溶液を、氷水５０部及び塩酸水溶液（３２％）３５部の混合物に、２時間かけて加え、温度を、０～５℃に保持した。その次に、混合物を、この温度で１時間攪拌し、過剰の亜硝酸塩を、スルファミン酸により分解した。次に、得られた生成物を、ろ別し、塩化ナトリウム水溶液により洗浄した。このようにして得たペーストを、水２００部に懸濁した。
【０１１５】
β－ナフトール１３．６部を、水２５０部、水酸化ナトリウム水溶液（３０％）１４部及び炭酸ナトリウム１０．２８部の混合物に、６０℃の温度で溶解して、カップリング成分の溶液を調製した。次に、混合物を、１５℃の温度に冷却し、上述したように得られたジアゾ成分の懸濁液を、１５℃の温度で、約５～１０分間かけて、得られたカップリング成分の溶液と反応させた。次に、混合物を、室温で、pH１２で、一夜攪拌し、８５℃に加熱後、沈殿した生成物を、ろ別し、塩化ナトリウム水溶液により洗浄し、真空下に、５０℃の温度で、乾燥した。式（１０３）：
【０１１６】
【化３１】



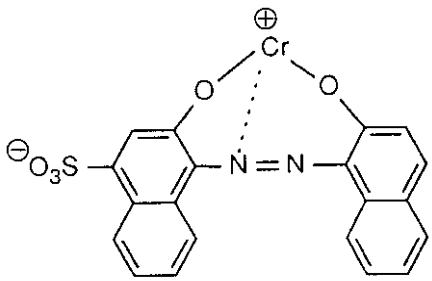
(103)

【０１１７】
で示される化合物を得た。
【０１１８】
ｄ）式（１０４）：
【０１１９】
【化３２】



(104)

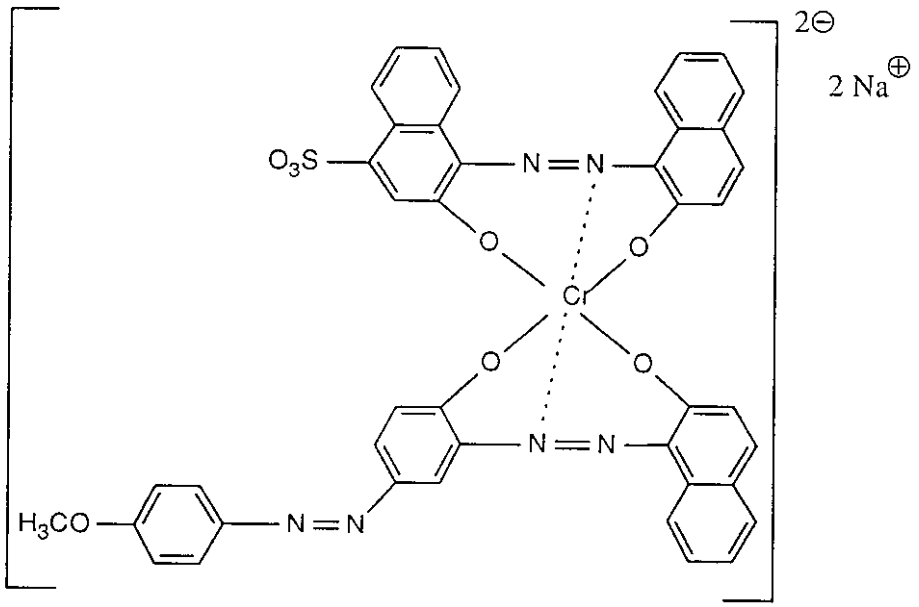
【０１２０】
で示される化合物３９．４部を、水５００部、ギ酸１３．７部及び酢酸クロム（III）６．２４部に懸濁し、混合物を、１００～１０５℃の温度で、オートクレーブ中、２０時間加熱した。室温に冷却後、沈殿した生成物を、ろ別し、水で洗浄し、真空下に、５０℃の温度で、乾燥した。式（１０５）：
【０１２１】
【化３３】



(105)

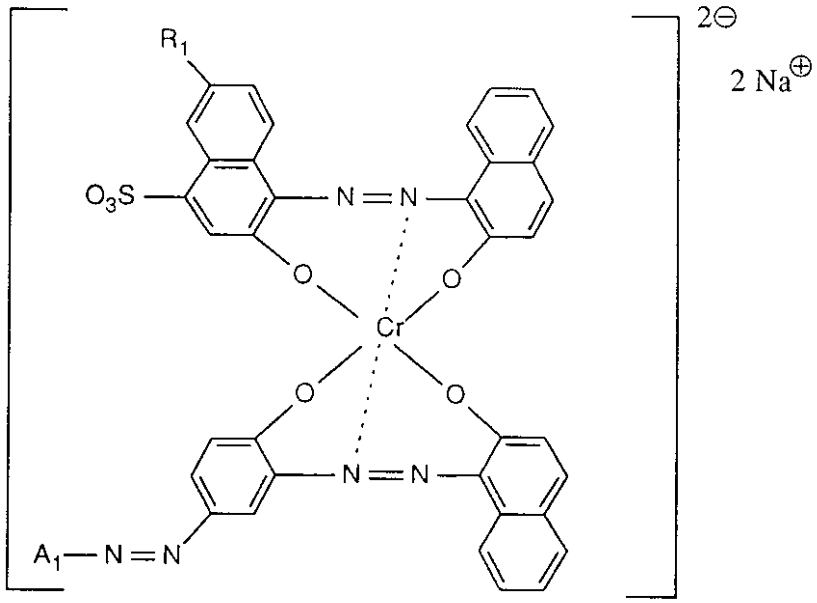
【０１２２】
で示される１：１クロム化合物を得た。
【０１２３】
ｅ）式（１０３）の化合物４部を、水１００部及び水酸化ナトリウム水溶液（１５％）０．５部の混合物中で、８５℃の温度、pH約１１で攪拌した。次に、得られた懸濁液中に、式（１０５）の１：１クロム錯体化合物４．４３部を、３０分間かけて導入し、その間、ｐＨを、水酸化ナトリウム水溶液（３０％）を添加して、１１に維持した。炭酸ナトリウム０．４部及び水４５０部を添加後、温度を、９５℃に上昇し、反応混合物を、１時間攪拌した。次に、塩化ナトリウムを加え、温度を、９０℃に下げた。ろ別し、塩化ナトリウム水溶液により洗浄し、真空下に、５０℃の温度で乾燥した後、式（１０６）：
【０１２４】

【化３４】



(106)

【０１２５】
で示される染料を得た。式（１０６）の染料は、羊毛及び合成ポリアミド繊維材料を、黒色の色相に染色した。
【０１２６】
実施例１～１６
羊毛及び合成ポリアミド繊維材料を、黒色の色相に染色した式（１０７）：
【０１２７】
【化３５】

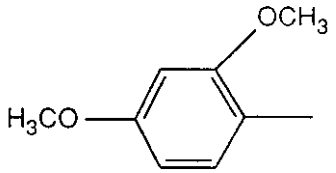
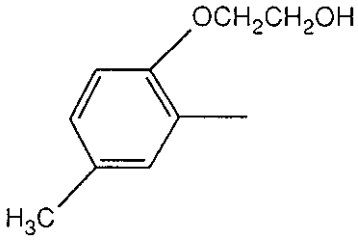
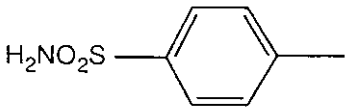
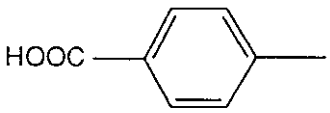
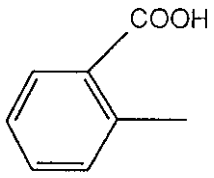
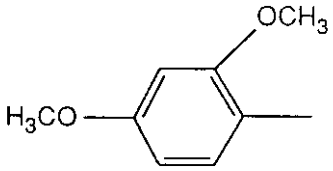


(107)

【０１２８】
（式中、A_1 及びR_1 は、第１表のカラム２及び３において定義したとおりである）で示される１：２クロム錯体染料は、調製例１において示したのと同様の方法で得ることができた。

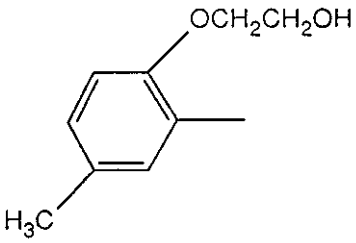
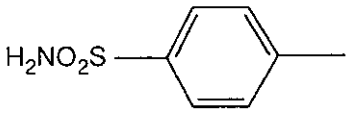
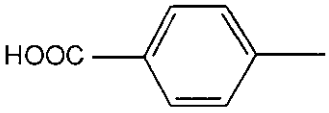
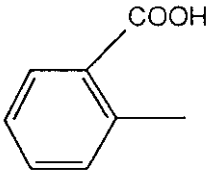
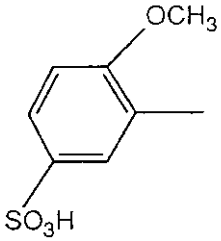
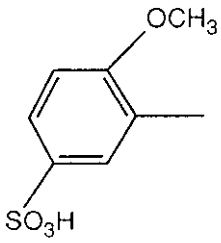
【０１２９】
【表３】

第１表

実施例	A_1	R_1
1		-H
2		-H
3		-H
4		-H
5		-H
6		$-NO_2$

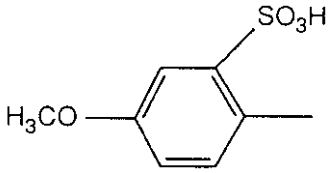
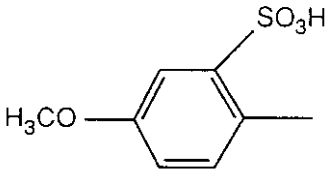
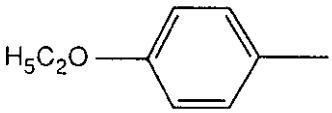
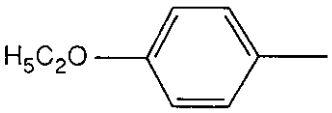
【０１３０】
【表４】

第１表（続き１）

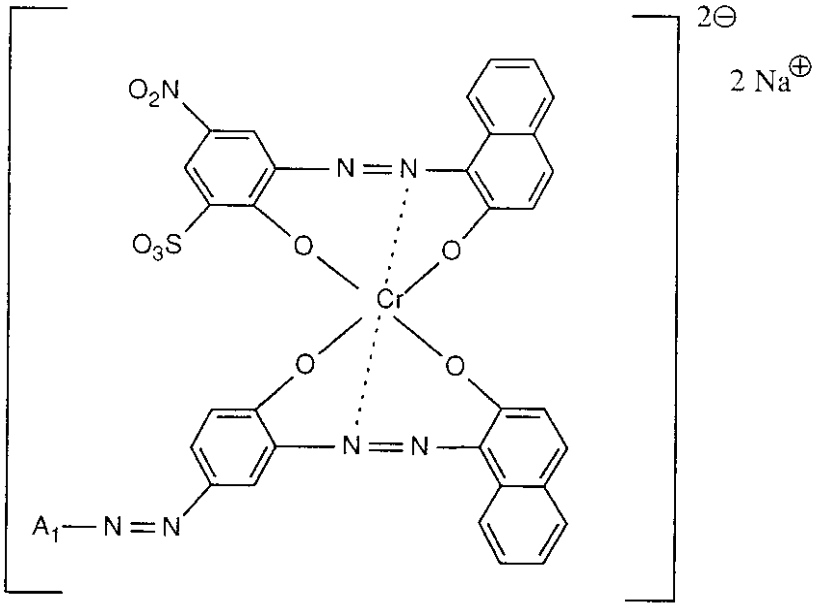
実施例	A_1	R_1
7		$-NO_2$
8		$-NO_2$
9		$-NO_2$
10		$-NO_2$
11		$-NO_2$
12		$-H$

【０１３１】
【表５】

第１表（続き２）

実施例	A_1	R_1
13		$-NO_2$
14		-H
15		-H
16		$-NO_2$

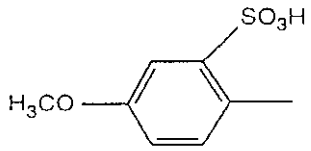
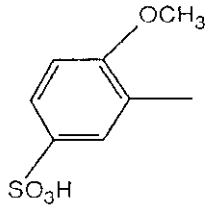
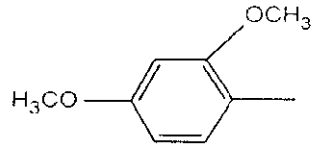
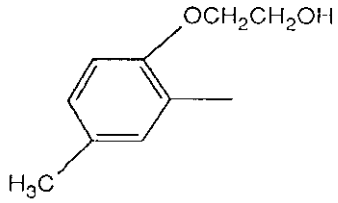
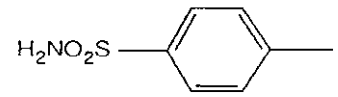
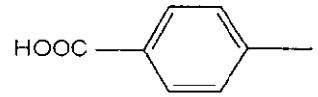
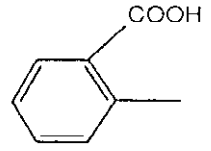
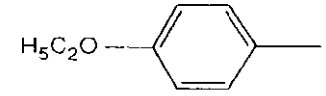
【０１３２】
実施例１７～２４
羊毛及び合成ポリアミド繊維材料を、黒色の色相に染色した式（１０８）：
【０１３３】
【化３６】



(108)

【０１３４】
（式中、A_1 は、第２表のカラム２において定義したとおりである）で示される１：２クロム錯体染料は、調製例１において示したのと同様の方法で得ることができた。
【０１３５】
【表６】

第２表

実施例	A_1
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	

【０１３６】
上記に得た染料の吸収極大値を第３表に示した。
【０１３７】
【表７】

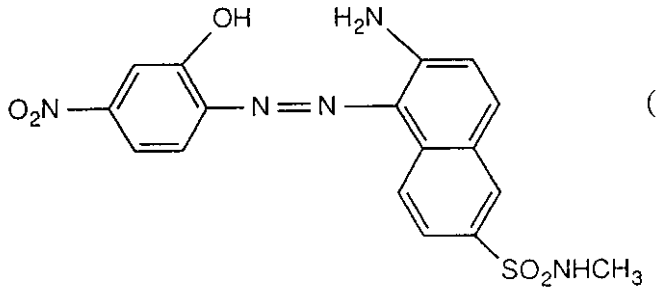
第3表

実施例の染料	λ_{max}/nm
1	580
2	580
3	580
4	581
5	581
6	574
7	575
8	576
9	575
10	576
11	574
12	580
13	574
14	578
17	580
18	580
19	580
20	580
21	579
22	582
23	583

【０１３８】
染色実施例１
実施例１５で得られた１：２クロム錯体染料を繊維重量に基づいて、１．３２％含み、酢酸及び酢酸ナトリウムにより、pH６に調節した水性染液２００部中で、ポリアミド６，６布地１０部を染色した。染浴を４５分間かけて９８℃に加熱し、９６～９８℃で６０分間保持し、次に、１５分間かけて７０℃まで冷却した。次に、染色された布地を取り出し、すすぎ、通常の方法で乾燥した。黒色の色相に染色された布地を得た。
【０１３９】
染色実施例２～２１
実施例１５記載の１：２クロム錯体染料１．３２％に代えて、下記表のカラム２に示す染料又は染料混合物を、以下に記載した量を使用した以外は、染色実施例１に記載した操作を、繰り返した。カラム３に記載した色相に染色されたポリアミド６，６布地を得た。ここに記載する染料の量は、繊維重量に基づく。
【０１４０】

染色実施例	染料又は染料混合物	色相
2	実施例１１による１：２クロム錯体染料１．３％	黒色
3	実施例２による１：２クロム錯体染料１．２％	黒色
4	－調製例１による１：２クロム錯体染料０．６％及び －式（１０９）：	灰色

【０１４１】
【化３７】



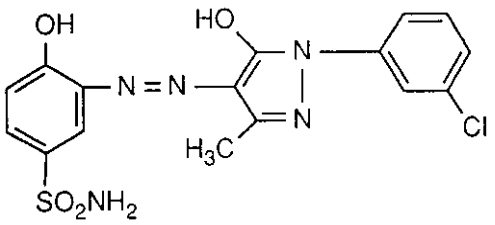
(109)

【０１４２】

で示される化合物の対称１：２コバルト錯体染料０．１４％
の染料混合物

5	－実施例１５による１：２クロム錯体染料０．６％及び －式（１０９）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料 ０．１２％ の染料混合物	灰色
6	－実施例２による１：２クロム錯体染料０．５％及び －式（１０９）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料 ０．１２％ の染料混合物	灰色
7	－調製例１による１：２クロム錯体染料０．１１％及び －式（１１０）：	ベージュ色

【０１４３】
【化３８】



(110)

【０１４４】

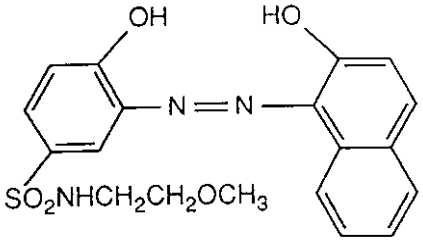
で示される化合物の対称１：２コバルト錯体染料０．４％

及び

－式（１１１）：

【０１４５】

【化３９】



(111)

【０１４６】

で示される化合物の対称１：２コバルト錯体染料０．０２４％

の染料混合物

8　－実施例１５による１：２クロム錯体染料０．１１％及び　ベージュ色

－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料

０．４％及び

－式（１１１）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料

０．０２４％

の染料混合物

9　－実施例２による１：２クロム錯体染料０．１１％及び　ベージュ色

－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料

０．４％及び

－式（１１１）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料

０．０２４％

の染料混合物

【０１４７】

１０　－調製例１による１：２クロム錯体染料０．３１％及び　褐色

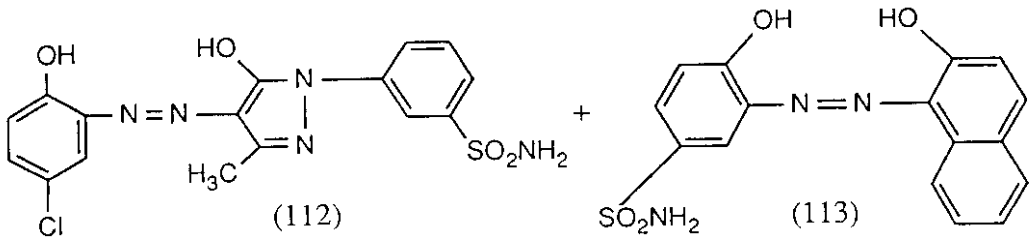
－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料

０．５３％及び

－式（１１２）及び式（１１３）：

【０１４８】

【化４０】



【０１４９】

で示される化合物の非対称１：２コバルト錯体染料
０．１１％
の染料混合物

１１　－実施例１５による１：２クロム錯体染料０．３１％及び　褐色
－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．５３％及び
－式（１１２）及び（１１３）の化合物の非対称１：２
コバルト錯体染料０．１１％
の染料混合物

１２　－実施例２による１：２クロム錯体染料０．３１％及び　褐色
－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．５３％及び
－式（１１２）及び（１１３）の化合物の非対称１：２
コバルト錯体染料０．１１％
の染料混合物

【０１５０】

１３　－調製例１による１：２クロム錯体染料０．３４％及び　灰色
－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．２６％及び
－式（１１１）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０６５％及び
－式（１０９）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０７４％
の染料混合物

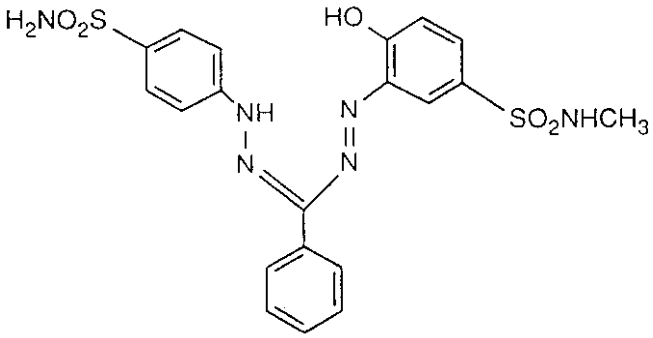
１４　－実施例１５による１：２クロム錯体染料０．３４％及び　灰色
－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．２６％及び
－式（１１１）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０６５％及び
－式（１０９）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０７４％
の染料混合物

【０１５１】

１５　－実施例２による１：２クロム錯体染料０．３４％及び　灰色
－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．２６％及び
－式（１１１）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０６５％及び
－式（１０９）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０７４％
の染料混合物

１６　－調製例１による１：２クロム錯体染料０．０９％及び　灰色
－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０６％及び
－式（１１１）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０７％及び
－式（１１４）：

【０１５２】
【化４１】



(114)

【０１５３】

で示される化合物の１：２コバルト錯体染料０．２８％
の染料混合物

１７　－実施例１５による１：２クロム錯体染料０．０９％及び　灰色
－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０６％及び
－式（１１１）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０７％及び
－式（１１４）の化合物の１：２コバルト錯体染料
０．２８％
の染料混合物

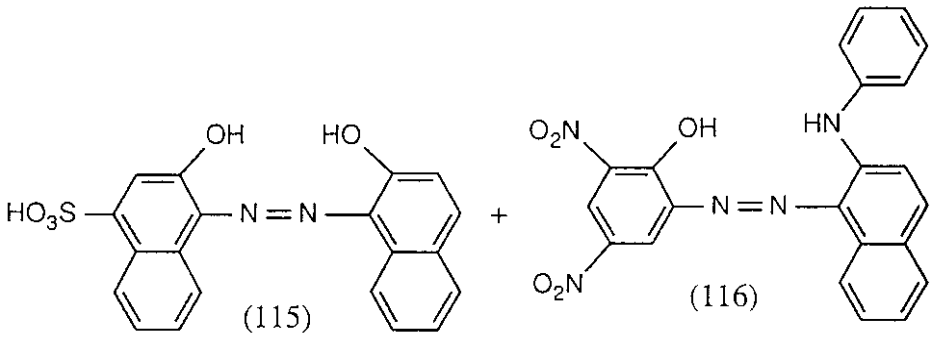
１８　－実施例２による１：２クロム錯体染料０．０９％　灰色
－式（１１０）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０６％及び
－式（１１１）の化合物の対称１：２コバルト錯体染料
０．０７％及び
－式（１１４）の化合物の１：２コバルト錯体染料０．２８％
の染料混合物

【０１５４】

１９　－調製例１による１：２クロム錯体染料０．２１５％及び　灰色
－式（１１５）及び（１１６）：

【０１５５】

【化４２】



【０１５６】

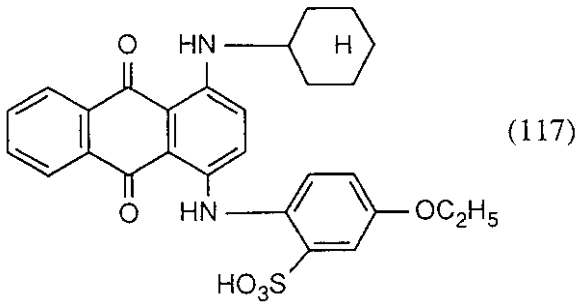
で示される化合物の非対称１：２クロム錯体染料

０．２５％及び

－式（１１７）：

【０１５７】

【化４３】



【０１５８】

で示されるアントラキノン染料０．０３５％

の染料混合物

２０　－実施例１５による１：２クロム錯体染料０．２１５％及び　灰色

－式（１１５）及び（１１６）の化合物の非対称１：２クロム

錯体染料０．２５％及び

－式（１１７）のアントラキノン染料０．０３５％

の染料混合物

２１　－実施例２による１：２クロム錯体染料０．２１５％及び　灰色

－式（１１５）及び（１１６）の化合物の非対称１：２クロム

錯体染料０．２５％及び

－式（１１７）のアントラキノン染料０．０３５％

の染料混合物

フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　ＦＩ
　　Ｄ０６Ｐ　1/10

(72)発明者　ウルス　レーマン
　　スイス国　４０５２　バーゼル　ザンクト　アルバン－フォルシュタット　４３
(72)発明者　マルセル　フリック
　　スイス国　４１５３　ライナッハ　シュタインレーベンシュトラーセ　１２６アー

審査官　櫛引　智子

(56)参考文献　英国特許第０１２０１５６０（ＧＢ，Ｂ）
　　特開昭５７－１７１７７９（ＪＰ，Ａ）
　　特開昭５９－１４０２６４（ＪＰ，Ａ）
　　英国特許第０１０１９４６４（ＧＢ，Ｂ）
　　特開昭６１－１１３８８４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
　　C09B　45/26
　　C09B　45/34
　　C09B　67/22
　　D06P　 1/10
　　D06P　 3/32